

LAMINATED POLYESTER FILM

Patent number: JP7323511
Publication date: 1995-12-12
Inventor: OTONASHI AKIRA; KIDA KATSUMI
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- International: *B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08K7/16; C08L67/02; B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08K7/00; C08L67/00; (IPC1-7): B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08K7/16; C08L67/02; G11B5/704*
- european:
Application number: JP19940121273 19940602
Priority number(s): JP19940121273 19940602

Report a data error here

Abstract of JP7323511

PURPOSE: To obtain a polyester film having good electromagnetic conversion characteristics and excellent surface characteristics and suitable for a magnetic recording medium by using the recycle raw material of a polyester bottle in one layer. **CONSTITUTION:** The recycle raw material of a polyester bottle used in a base layer part is the recycle product of a container based on polyester called a pet bottle. Utilizable polyester is polyester produced and molded by a usual polymerization method. Non-polyester foreign matter such as a metal component is removed from a used recycled pet bottle and this treated bottle is washed and ground to be subjected to a raw material. The ground recycled raw material and a particle free polymer are mixed to obtain a base layer part raw material which is, in turn, used to obtain a laminated biaxially oriented polyethylene terephthalate film. In the evaluation of the scratch resistance and electromagnetic conversion characteristics of this film, when the recycled raw material is used, film quality standing comparison with a reference value using no recycled raw material is obtained.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-323511

(43)公開日 平成7年(1995)12月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		8413-4F		
C 0 8 K 3/00	K J Q			
5/00	K J T			
7/16				
C 0 8 L 67/02	K K F			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-121273	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成6年(1994)6月2日	(72)発明者	音無 皓 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島 工場内
		(72)発明者	木田 克己 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島 工場内

(54)【発明の名称】 積層ポリエステルフィルム

(57)【要約】

【目的】 品質の劣化なく、ポリエステルボトルのリサイクル原料を使用し、スリット特性に優れ、電磁変換特性のよい磁気記録媒体用ベースフィルムとして有用な積層ポリエステルフィルムを提供することにある。

【構成】 少なくとも一層にポリエステルボトルのリサイクル原料を使用することを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一層にポリエステルボトルのリサイクル原料を使用することを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【請求項 2】 3 層構造であり、積層部の少なくとも一層に不活性粒子 0.1～1.5 重量%含有し、該粒子の平均粒径 d (μm) と該最外層の層厚さ t (μm) との関係が

$$0.2d \leq t \leq 10d$$

であり、かつ基層部に少なくとも 1 重量%以上のポリエステルボトルのリサイクル原料を使用することを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は磁気記録媒体用に好適なポリエステルフィルムに関するものである。詳しくはポリエステルボトルのリサイクル原料としての有効な活用法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) などで代表される芳香族ポリエステルは、優れた力学特性、耐薬品性などを有しており繊維、フィルムなどの成型品として広く使用されている。特に PET 樹脂は安価であり、さらに衛生的な面でも優れていることから、食品容器、特に飲料用の容器として幅広く使用されている。これらの容器は一般に“ペット (PET) ボトル”と称され、その使用量は膨大である。さらに、近年の環境問題の高まり、および省資源の面から、使用済みのペットボトルを回収し、資源としてリサイクルすることが緊急の課題となっている。

【0003】 ペットボトルのリサイクル品を粉砕し、ペットボトル製造工程で新しい原料にリサイクル原料をブレンド使用する方法も用いられているが、衛生面から十分な洗浄、異物管理が必要で、使用可能量も限界があった。また、再溶融し成型品として再生することも可能であるが、成型品は、庭木用具、土木用資材などの低価格な製品に限られ、リサイクルに要するコストを回収するに不十分であった。そこで従来から PET 樹脂からモノマー成分を回収する方法が検討されている。例えば、PET にメタノールを添加してジメチルテレフタレート (DMT) エチレングリコール (EG) に分解する方法 (特公昭 42-8855 公報など)、PET に EG を添加し解重合した後、メタノールを添加し DMT を回収する方法 (特開昭 48-62732 公報など) が知られている。しかし、いずれの方法も処理工程が複雑でコスト的に全く採算が取れないのが実情で、これらの方法に替わる効率の良いリサイクル化が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ポリエステルフィルムはポリエステル樹脂の大きな用途であり、二軸配向フィルムは、その優れた特性から各種工業用途に幅広く使用されている。特に、近年のビデオテープレコーダーの普及により、磁気記録媒体用ポリエステルフィルムの使用量は増加している。ペットボトルのリサイクル品をフィルム用途、特に磁気記録媒体用ポリエステルフィルムの原料に使用できれば大きな効果が期待できる。

【0005】 一方、ポリエステルフィルムは製造工程での取扱い性を改良するため、その表面に微細な突起を形成するため、炭酸カルシウムやコロイダルシリカなどの不活性粒子を含有せしめたフィルムが知られている (たとえば特開昭 59-171623 号公報)。しかし、磁気記録媒体用ポリエステルフィルムを用いた磁気記録媒体は、磁気記録媒体製造工程での磁性体塗布・カレンダー工程などで工程速度の増大にともない、接触するロールなどによってポリエステルフィルム表面、特に微細な突起を有するフィルム表面が削りとられたり、傷がつくという欠点が最近問題となっている。また、ダビング時の画質低下のために、画質すなわち S/N (シグナル/ノイズ比) も不十分という欠点があった。本発明はかかる従来の問題を解決し、特に高速工程で、フィルム表面が削りとられたりフィルム表面に傷がつきにくく (以下、耐スクラッチ性という) するとともに、画質低下の少ない、すなわち電磁変換特性のよい (以下電磁変換特性に優れるという)、優れた表面特性をもつ磁気記録媒体用に適したポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【問題を解決するための手段】 この目的に沿う本発明の積層ポリエステルフィルムは、少なくとも一層にポリエステルボトルのリサイクル原料を使用することを特徴とし、好ましくは、3 層構造であり、積層部の少なくとも一層に不活性粒子を 0.1～1.5 重量%含有し、基層部に少なくとも 1 重量%以上のポリエステルボトルのリサイクル原料を使用することから成る。

【0007】 まず、本発明のフィルムは少なくとも 2 層以上の積層構造である必要がある。3 層、4 層、5 層であってもかまわないが、特に 3 層構造の場合に本発明の効果がより一層良好となり好ましい。2 層の場合は積層部/基層部、3 層の場合は積層部 (A) /基層部/積層部 (B) であり、3 層の場合、積層部 (A) と積層部 (B) が同じ組成・構成であっても良く、異なった組成、例えば、無粒子層/基層部/粒子含有層の構成であっても良い。また、実質的に同じ厚さであってもよく、異なった厚さであってもよい。好ましくは、積層部 (A) と積層部 (B) が同じ組成に設計することが生産が容易で望ましい。しかし、1 層からなる単層のフィルムでは重要なフィルム特性である耐スクラッチ性や電磁変換特性を満足することができず、良好な画質や良好なドロッ

プアウト特性を得ることはできない。

【0008】次に、本発明のフィルムは、これを構成する上記各層の少なくとも一層が二軸に配向している必要がある。2層以上の積層構造の内、全部の層が二軸に配向していると特に好ましい。全ての層が無配向や一軸配向では本発明の特性を満足することはできない。

【0009】本発明のフィルムを構成するポリエステルは得に限定されないが、ポリエチレンテレフタレートを主成分とする場合が好ましい。なお、本発明を阻害しない範囲内で、他のポリマ、例えばポリエチレン2, 6ナフタレートなどを混合しても良いし、共重合ポリエステルであっても良い。共重合成分の例としては、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、トリメリット酸などの多価カルボン酸成分、あるいは、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリオキシアルキルグリコール、p-キレングリコール、1, 4-シクロヘキシルジメタノールなどの多価アルコール成分などが挙げられる。また、熱安定剤、改質剤、酸化防止剤などを含んでいても何等差し支えない。

【0010】磁気記録媒体として十分な走行性を得るためには、その少なくとも片面側のフィルム表面の粗さが適正であることが求められ、フィルム表面の中心線平均表面粗さ R_a は5~50nmであることが好ましく、より好ましくは8~30nm、さらに好ましくは10~25nmである。この表面粗さを達成するには、好ましくは3層構造で、フィルム表面を構成する積層部の少なくとも一層に不活性粒子を0.1~1.5重量%、好ましくは0.2~1.2重量%、さらに好ましくは0.2~1.0重量%含有することにより達成できる。

【0011】さらに、不活性粒子を含有する積層部において、積層部の層厚さ t (μm)と積層部に含有する不活性粒子の平均粒径 (μm)との関係が、

$$0.2d \leq t \leq 10d$$

になるように含有することが好ましく、 t が0.2dよりも小さいと走行性が悪化したり、 t が10dよりも大きいと磁気テープとしたときの画質が低下する場合がある。

【0012】ここで、不活性粒子は一種である必要はなく、2種類以上の不活性粒子の混合系であっても良い。さらに、含有する不活性粒子の粒径は均一であることが好ましく、特に粗大な粒子を含まないことが電磁変換特性、耐スクラッチ性がより一層良好になるので望ましい。必要に応じ、サンドグラインダーなどによる分散処理、遠心沈降処理などによる分級処理、さらに濾過などの方法を用いる。不活性粒子の種類は特に限定されるものでないが、上記の好ましい粒子特性を満足するには、炭酸カルシウム、コロイダルシリカ、有機高分子微粒子、アルミナ、ジルコニア、酸化チタンなどの粒子が用

いられる。炭酸カルシウムは合成法によって製造されたものが粒径分布が均一であり好ましく、コロイダルシリカもアルコキシド法、水ガラス法などで製造された球形なシリカ粒子が粒径分布が均一で好ましい。有機高分子微粒子としては、例えばポリスチレン、架橋ポリスチレン、スチレン・アクリル系架橋粒子、シリコーン粒子、など一部がポリエステルに不溶な粒子が挙げられる。好ましくは、ブチルアクリレート-ジビニルベンゼン共重合体、エチルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体、2-エチルヘキシルアクリレート-エチレングリコールジメタアクリレート共重合体などの架橋微粒子が挙げられ、さらにそれ以上のモノマー成分からなる共重合体であっても良い。また、その耐熱性は熱天秤による熱分解温度(10%減量)が350℃以上であることが好ましい。

【0013】これらの不活性粒子は、粒子表面を界面活性剤、高分子化合物などで処理あるいはコーティングして用いることも何等さしつかえない。特に重合過程での分散性の改良、フィルム中でのポリエステルとの親和性改良のため、界面活性剤などで処理しポリエステルに対する親和性を改善する方法が好ましく採用される。

【0014】また、本発明の効果を阻害されない範囲で、カルシウムおよびリチウム元素などを含む析出内部粒子を併用して含有せしめても何等さしつかえない。

【0015】本発明の積層フィルムの少なくとも1層にはポリエステルボトルのリサイクル原料が好ましくは1重量%以上使用されていることが必要である。

【0016】基層部のポリエステルは実質的に粒子を含まないポリエステルであってもよいし、粒子を含んでいても良い。粒子種としては特に制限されるものでなく、例えば、無機粒子として炭酸カルシウム、シリカ、カオリン、アルミナ、硫酸バリウム、酸化チタンなどポリエステルに不溶な微細粒子でも良いし、また、架橋ポリスチレンなどの有機粒子が含まれていても良いし、カルシウムあるいはリチウムなどを含む内部粒子を含んでいても良い。

【0017】また、基層部ポリエステルに含まれる粒子は、積層部によってなされる表面形成を実質的に阻害しないことが望ましく、含有粒子の平均粒子径は積層部に含まれる平均粒子径の少なくとも2.0倍以下、好ましくは1.5倍以下にするのが望ましい。2.0倍を超えると基層部の粒子の影響を積層部で隠蔽できず、粗大突起発生の原因となる場合がある。また、基層部ポリエステルは該積層フィルムあるいは他の品種の生産段階などで発生する非製品部分などを主体とする回収原料を含んでいても良い。

【0018】ここで、基層部に使用するポリエステルボトルのリサイクル原料は、ペットボトルと称するポリエステルを主体とする容器のリサイクル品を主体とするものであり、例えば、炭酸飲料、醤油などの飲料用容器の

リサイクル品であり、二軸に配向されていても良く、無色のものが好ましいが、若干の着色成分を含んでいてもよく、積層部に含まれる粒子の平均粒子径の2.0倍以下の粒子であれば含有するものあっても構わない。

【0019】利用できるペットボトルからなるポリエステルは、通常の重合法で製造、成型されたポリエステルであり、好ましくはポリエチレンテレフタレートを主体とするものであり、他のポリエステル成分、共重合成分を含んでいても差し支えない。触媒としてアンチモン、ゲルマニウム、チタンなどの金属化合物、安定剤としてのリン化合物などを含んでいてもよく、固有粘度は0.5以上であることが好ましく、0.55～0.80の範囲がより好ましい。

【0020】集約された使用済のリサイクルペットボトルから、金属成分などの、非ポリエステル異物を取り除き、水洗、粉碎することにより、本発明の原料に供することができる。粉碎などの処理方法は特に制限されるものではなく、公知の一般的な方法が適用でき、好ましくは1～10mm角程度に粉碎したものが好適である。

【0021】基層部へのペットボトルリサイクル原料の使用量は基層部に対して1重量%以上とすることが好ましい。1重量%より少ないとリサイクル原料の活用効果は少なく、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上であり、リサイクル品の固有粘度などの品質が、積層部設計組成を大きく逸脱しない範囲内で、混合使用することができる。

【0022】本発明の積層フィルムは、磁性剤との接着性の改良、帯電防止などのために、帯電防止剤などの塗布層を少なくとも片面のフィルム表面に設けても何等差し支えない。

【0023】次に本発明のフィルムの製造方法の一例について説明する。まず、ポリエステルに粒子を含有せしめる方法としては、例えばジオール成分であるエチレングリコール（EG）に不活性粒子を所定割合にスラリーの形で分散せしめ、このEGを所定のジカルボン酸成分と重合せしめる方法が好ましい。また粒子の水スラリーを直接所定のポリエステルペレットと混合し、ペント式の二軸押出機に供給しポリエステルに練り込む方法も本発明の効果をより一層良好とするのに非常に有効である。上記方法で高濃度の粒子マスターをつくっておき、それを製膜時に粒子を実質的に含有しないポリエステルで希釈して粒子の含有量を調節する方法が有効である。

【0024】次に、このポリエステルペレットを用いて、2層以上の積層構造をもったポリエステルフィルムとする。上記の方法にて得られた粒子含有ポリエステルペレットおよび無粒子ポリエステルペレットを混合し積層部原料とする。さらに上記の通り水洗、粉碎したペットボトルリサイクル原料および無粒子ポリエステルペレットを混合し基層部原料とする。積層部原料および基層部原料をそれぞれ乾燥した後、公知の熔融積層用押出機

に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、キャストイングロール上で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。すなわち、2または3台以上の押出機、3層以上のマニホールドまたは合流ブロック（例えば角型合流部を有する合流ブロック）を用いて、各積層部および基層部を構成するポリエステル層を積層し、口金から2層以上のシートを押出し、キャストイングロール上で冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、ポリマ流路にスタチックミキサー、ギャポンプを設置する方法は有効である。また、最外層積層側のポリマを押出す押出機の熔融温度を基層部より5～10℃低くすることが、積層押出し工程の安定化に有効である。

【0025】次に、この未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法を用いることができる。ここで、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行う逐次二軸延伸法を用い、長手方向の延伸を3段階以上に分けて、総縦延伸倍率を3.5～6.5倍で行う方法が特に好ましい。長手方向は延伸温度はポリエステルの種類によって異なり一概に言えないが、通常、その1段目を50～130℃とし、2段目以降はそれより高くすることが有効である。長手方向延伸速度は5000～50000%/分の範囲が好適である。幅方向の延伸方法としてはステータを用いる方法が一般的である。延伸倍率は3.0～5.0倍の範囲が適当である。幅方向の延伸速度は、1000～20000%/分、温度は80～160℃の範囲が好適である。次にこの延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度は170～220℃、特に180～200℃、時間は0.2～20秒の範囲が好適である。

【0026】本発明の特性値の測定方法および効果の評価方法は次のとおりである。

【0027】（1）粒子の平均粒径
フィルムの表面からポリマをプラズマ低温灰化処理法で除去し、粒子を露出させる。処理条件はポリマは灰化されるが粒子は極力ダメージを受けない条件を選択する。その粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、粒子画像をイメージアナライザーで処理する。SEMの倍率はおおよそ2000～10000倍、また、1回の測定での視野はおおよそ10～50μmから適宜選択する。観察箇所をかえて粒子数1000個以上で、粒径とその体積分率から、次式で平均径dを得る。

$$d = \sum d_i \cdot N v_i$$

ここで d_i は体積相当粒径、 $N v_i$ はその体積分率である。粒子が有機粒子などで、プラズマ低温灰化処理法で大幅にダメージを受ける場合には、以下の方法を用いてもよい。フィルム断面を透過型でし顕微鏡（TEM）を用い、3000～100000倍で観察する。TEMの切片厚さは約1000オングストロームとし、場所を変えて500視野以上測定し、上記の式から平均径dを

求める。また、必要に応じ、例えば重合時に添加前の粒子について同様に走査顕微鏡での測定も採用でき、遠心沈降式の粒度分布測定器による測定値も採用できる。

【0028】(2) 粒子の含有量

ポリエステルは溶解し、粒子は溶解しない溶媒を選択し、粒子を溶媒から遠心分離し、粒子の量を全体重量に対する比率(重量%)を持って粒子含有量とする。場合によっては赤外分光法、蛍光X線分析法などの併用も有効である。さらに、必要に応じフィルムをミクロトームで切断し、透過型電子顕微鏡で測定し、単位面積あたりの粒子像の割合を求めることにより、該ポリエステルに対する粒子添加量を算出することができる。

【0029】(3) 積層部ポリエステル厚さ(最外層の厚さ: t)

2次イオン質量分析装置(SIMS)を用いて、表層から深さ3000nmの範囲のフィルム中の粒子濃度最も高濃度の粒子に起因する元素とポリエステルの炭素元素の濃度比(M^+ / C^+)を粒子濃度とし、表面から深さ3000nmまで厚さ方向の分析を行う。表層では表面という界面のために粒子濃度は低く表面から遠ざかるにつれて粒子濃度は高くなる。本発明のフィルムの場合一旦極大値となった粒子濃度がまた減少し始める。この濃度分布曲線をもとに表層粒子濃度が極大値の1/2となる深さ(この深さは極大値となる深さよりも深い)を求め、これを積層厚さとした。

【0030】①測定装置

2次イオン質量分析装置(SIMS) ドイツ、ATOMIK A社製 A-DIDA3000

②測定条件

1次イオン種 : O_2^+
 1次イオン加速電圧 : 12KV
 1次イオン電流 : 200nA
 ラスター領域 : 400 μ m \square
 分析領域 : ゲート30%
 測定真空度 : 6.0×10^{-9} Torr
 E-Gun : 0.5KV-3.0A

なお、表層からの深さ3000nmの範囲にもっとも多く含有する粒子が有機高分子粒子の場合はSIMSでは測定が難しいので、表面からエッチングしながらXPS(X線光電子分光法)、IR(赤外分光法)などで上記同様のデプスプロファイルを測定し、厚さを求めても良いし、また、電子顕微鏡などによる断面観察で粒子濃度の変化状態やポリマの違によるコントラストの差か

(磁性塗料の組成)

・Co含有酸化鉄(BET値50m ² /g)	: 100重量部
・塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体	: 10重量部
・ポリウレタンエラストマ	: 10重量部
・ポリイソシアネート	: 5重量部
・レシチン	: 1重量部
・メチルエチルケトン	: 75重量部

ら界面を認識し積層厚さを求めることもできる。さらには積層ポリマを剥離後、薄膜段差測定器を用いて積層厚さを求めることもできる。

【0031】(4) フィルムの中心線平均表面粗さ(Ra)

JIS-B-0601に従い小坂研究所製触針型表面粗さ計BE-3Eを用い、カットオフ0.25mm、測定長4mmで中心線平均表面粗さ(Ra)を測定した。

【0032】(5) 固有粘度 $[\eta]$ (単位はdl/g) オルソクロルフェノール中、25℃で測定した溶液粘度から、下記式から計算される値を用いる。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 η_{sp} =(溶液粘度/溶媒粘度)-1、Cは溶媒100mlあたりの溶解ポリマ重量(g/100ml、通常1.2)、Kはハギンス定数(0.343とする)。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

【0033】(6) 耐スクラッチ性

25℃相対湿度60%の雰囲気下で、外形6mmの固定軸(表面粗さ0.2S)に1/2インチ幅のテープ状フィルムを角度 $\theta = \pi/3$ radで接触させ、250m/分の早さで走行させる。入り口テンションT₁を90gとし、100m走行後のフィルムをアルミ蒸着して、スクラッチ傷の本数、幅の大きさおよび白粉の発生状態を微分干渉顕微鏡で観察した。全くスクラッチ傷が見られずかつ白粉の発生のないものを耐スクラッチ性:5、スクラッチ傷が3本/mm未満かつ白粉の発生が殆どないものを耐スクラッチ性:4、スクラッチ傷が3~10本/mmで幅の大きいものもあり、かつ白粉がかなり発生しているものを耐スクラッチ性:3、スクラッチ傷が10本/mm以上で幅も大きく、かつ白粉が著しく発生しているものを耐スクラッチ性:2、それ以外を耐スクラッチ性:1と判定した。耐スクラッチ性が5または4であれば実用上問題なく使用できる。

【0034】(7) 電磁変換特性

フィルムに下記組成の磁性塗料をグラビヤロールにより塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。さらに、小型カレンダー装置(スチロールロール/ナイロンロール、5段)で温度70℃、線圧200kg/cmでカレンダー処理後、70℃で48時間キュアリングする。この原反を50m/分の速度で1/2インチ幅に切断スリットし、パンケーキを作成した。

【0035】

・メチルイソブチルケトン
 ・トルエン
 ・カーボンブラック
 ・ラウリン酸

: 75重量部
 : 75重量部
 : 2重量部
 : 1.5重量部

さらに、上記のパンケーキから長さ250mをVTRカセットに組み込み、VTRカセットテープとした。このテープを家庭用VTRを用いてシバソク製のテレビ試験波形発生器(TG7/U706)により100%クロマ信号を記録し、その再生信号からシバソク製カラーノイズ測定機(925D/1)でクロマS/Nを測定し画質を判定した。

【0036】

【実施例】

実施例1~4、比較例1~2

平均粒径の異なる合成炭酸カルシウムをそれぞれEGの10重量%スラリーとし、サンドグラインダーで2時間分散処理を行い、さらにスーパーデカンターで遠心分級処理し、粗粒子を除去した。このスラリーを2 μ mのフィルターで精密濾過を行い、粗粒の少ない、平均粒子径の異なる炭酸カルシウムのEGスラリーを準備した。

【0037】テレフタル酸ジメチル(DMT)100部、EG70部、酢酸マグネシウム・4水塩0.04部および酸化アンチモン0.04部を反応器に仕込み、内温を145℃から徐々に上げながらエステル交換反応を行った。エステル交換反応率が97%となった時点で、安定剤としてトリメチルフォスフェート0.04部および先に準備してある炭酸カルシウムのEGスラリー20部を添加した。次いで反応生成物を重合反応器に移し、高温真空下(最終内温290℃)にて常法に従い重縮合反応を行い、固有粘度0.62の炭酸カルシウム粒子を2重量%含有するポリエチレンテレフタレートを得た。同様な方法で、粒径の異なる炭酸カルシウムを含むポリエチレンテレフタレートを得た。

【0038】一方、上記重合法において、粒子のEGスラリーを添加することなく、エステル交換反応および重縮合反応を行い、実質的に不活性粒子を含まない固有粘度0.62の無粒子ポリエチレンテレフタレートを得た。

【0039】ベントタイプ二軸押出機を使用して、前記無粒子ポリエチレンテレフタレートを溶融状態とし、最終的なポリマ中の含有量が1重量%になるようにジビニルベンゼン共重合体粒子(ジビニルベンゼン55%、エチルビニルベンゼン45%の共重合体)の水スラリーを添加、ベント口を10 Torrの真空度に保持し、ポリマ温度280℃で溶融混練押出して、ジビニルベンゼン共重合体粒子含有ポリエチレンテレフタレート(固有粘度0.615)を得た。

【0040】炭酸飲料用、および醤油瓶用に使用した、500mlおよび1リットルの使用済ペットボトルの蓋部分を取り外し、プラスチック粉砕機を用い、平均3m

m角に粉砕処理した。粉砕品を水洗し、遠心分離機で脱水処理し、リサイクル原料とした。固有粘度は0.68で、灰分(10gを白金皿の中で燃焼、灰化し、500℃、2時間灼熱後の残分量)は0.09%であった。さらに、赤外線分光光度計でポリエステル成分を確認した結果、ポリエチレンテレフタレートであり、他のポリマー成分はほとんど確認できなかった。さらに、蓋の取り外し、粉砕、水洗、脱水工程の処理費用は、無粒子ポリエチレンテレフタレートの製造費用の約30%で、新規重合ポリエステルに替えリサイクル原料を使用することが達成できれば、大幅に安価にポリエステルフィルムが製造できることを確認した。

【0041】次に、粒子マスターポリマ、および無粒子ポリマを混合し積層部原料とし、さらにペットボトルから得られた粉砕リサイクル原料と無粒子ポリマを混合し基層部原料とした。それぞれ表1のとおり種類・量を変えて混合し、180℃で3時間減圧(3 Torr)乾燥した。

【0042】基層部原料を押出機1に供給し310℃で溶融し、さらに積層部原料を押出機2に供給し280℃で溶融した。これらのポリマを矩形積層部を備えた合流ブロックで口金に入る前に合流積層し、静電印加キャスト法を用いて表面温度45℃のキャスト・ドラムに巻き付けて冷却固化し、基層部ポリエステルの両面に積層ポリエステルを積層した3層構造の未延伸フィルムを作った。この時、それぞれの押出機の吐出量を調節し、総厚さ、積層厚さを調節した。この未延伸フィルムを80℃で長手方向に4.5倍延伸した。この延伸は2組ずつのロールの周速差で、2段階で行った。この一軸延伸フィルムをステンタを用いて延伸速度2,000%/分で100℃で幅方向に4.0倍延伸し、定長下で200℃にて5秒間熱処理し積層二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。

【0043】このフィルムの諸物性を評価するとともに、耐スクラッチ性、電磁変換特性を評価した。

【0044】得られたフィルムの各パラメーターおよびフィルム品質は表1に示した通りであり、本発明の範囲内でポリエステルボトルのリサイクル原料を使用した場合、リサイクル原料を用いない従来の基準値(比較実施例1)に対し何等遜色のないフィルム品質が得られており、ポリエステルボトルのリサイクル原料の使用による品質欠点はないことが確認され、積層ポリエステルフィルムの製造費用削減効果、環境問題、省資源効果が確認できた。

【0045】

【表1】

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2
積層部組成	含有不活性粒子の平均粒径 (μm) と含有量 (重量%)	0.8 μm炭酸カルシウム0.6% 0.4 μm有機粒子0.05%			0.4 μm有機粒子0.4%	0.4 μm有機粒子0.05%	0.4 μm有機粒子0.4%
	積層部厚み (μm)	1.0	1.0	0.8	1.0	0.8	
	積層厚み/平均粒径	1.2	1.2	1.0	2.5	2.0	
基層部組成	無粒子ポリエチレンテレフタレート (重量%)	100%	25%	50%	30%	40%	30%
	ポリエステルボトルのリサイクル原料 (重量%)	—	75%	50%	70%	60%	70%
基層部厚さ (μm)		12	12	14	12	10	14 (全厚)
フィルム特性	表面粗さ (Ra, nm)	16	15	16	13	8	50
	耐スクラッチ性	5	5	5	4	4	2
	電磁変換特性 (dB)	0 (基準)	+0.1	−0.1	+1.1	+1.0	−2.5

注) 1. 実施例 1~4, 比較例 1 のフィルム構成は積層部/基層部/積層部の 3 層であり、両積層部の厚さは実質的に同一にした、比較例 2 は単層で実施した。

2. 有機粒子: ジビニルベンゼン共重合体粒子 (ジビニルベンゼン 55%、エチルビニルベンゼン 45% の共重合品)

【0046】

【発明の効果】本発明の積層ポリエステルフィルムは、品質の劣化なく、ポリエステルボトルのリサイクル原料を使用することを特徴とするものであり、社会的に要望されている環境問題の改善および省資源効果に寄与し、

さらに安価な二軸配向積層ポリエステルフィルム、特に安価な磁気媒体用、ビデオテープに最適なポリエステルフィルムを提供することが可能であり極めて有効である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 11 B 5/704

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所